УДК 66:621.3.035.82

ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ КИСЛОТНЫХ ВЫБРОСОВ В ПРОИЗВОДСТВАХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л.В. Забелин

Рассмотрены методы очистки от кислотных (HNO_3 и H_2SO_4) выбросов, разработанные на основе проведения физико-химических процессов в вихревом потоке. Данные методы нашли применение на предприятиях пороховой промышленности, производящих нитроцеллюлозу.

Экологическая проблема в производствах, использующих азотную и серную кислоты, не ограничена производством нитросоединений оборонного профиля, она имеет важное значение в химической, фармацевтической, обогатительной отраслях промышленности. Не менее, если не более, актуальное значение имеет проблема очистки выбросов ТЭЦ от оксидов азота и серы.

Решение экологических проблем в производстве нитратов целлюлозы является с этой точки зрения хорошей моделью для целого ряда других промышленных технологий.

При этерификации целлюлозы образуется значительное количество отработанных кислотных смесей. Экономика производства требует организации сложных систем регенерации отработанных кислот и их концентрирования для повторного использования. На различных фазах производства нитратов выделяются вредные кислые газообразные выбросы, содержащие пары и туман азотной и серной кислот, оксиды азота и серы.

При изготовлении 1 т нитроцеллюлозы потери с отходящими газами по азотной кислоте составляют ~1 % и ~0,2 % - по серной кислоте.

Суммарная концентрация паров азотной кислоты и оксидов азота в газах, отходящих с фазы этерификации целлюлозы, перед их очисткой достигает 7...10 г/м^3, в том числе азотной кислоты - 5...8 г/м^3.

С целью уменьшения загрязнения окружающей среды и потерь кислот разработаны различные технологические схемы и оборудование для очистки газовых выбросов путем улова паров и тумана азотной и серной кислот, а также оксидов азота и серы.

Физико-химические процессы и технологические схемы очистки отходящих в производствах нитроцеллюлозы газов подробно рассмотрены В.И. Гиндичем, Л.В. Забелиным, Г.Н. Марченко, А.Ф. Махоткиным и другими исследователями [1-11].

Улавливание паров и тумана азотной кислоты

В газах, отходящих с фазы этерификации целлюлозы, содержатся: азотная кислота (HNO_3), азотистая кислота (HNO_2), оксиды азота: NO_2, NO, N_2O_4, N_2O_3.

Пары азотной кислоты легкорастворимы в воде. Растворимость оксидов азота существенно меньше и зависит от их концентрации и состава.

При пересыщении газовой фазы парами кислоты, последние превращаются в туман. Способы улова азотной кислоты из отходящих газов основаны на ее хорошей растворимости в воде, поэтому самым распространенным способом является абсорбция кислых газов водой.

Скорость абсорбции оценивают по уравнению:

$$Q = \beta \cdot F(C - C_p),$$

где Q - скорость абсорбции, β - коэффициент массоотдачи в газовой фазе [12], F - площадь поверхности контакта фаз, C - текущая концентрация паров азотной кислоты в газовой фазе, C_p - равновесная концентрация паров азотной кислоты в газовой фазе.

Из уравнения скорости абсорбции следует, что для интенсификации процесса необходимо использовать аппараты, обеспечивающие высокие значения площади поверхности контакта фаз и коэффициента массоотдачи в газовой фазе.

Традиционно в производствах нитроцеллюлозы использовались два типа абсорбционных установок: насадочные вертикальные абсорберы и пленочные многоступенчатые горизонтальные абсорберы.

Не останавливаясь на деталях конструкций этих абсорберов, приведем данные об эффективности их работы (см. таблицу).

Таблица. *Эффективность работы абсорберов*

Показатели	Для абсорбционной установки с насадочными колоннами	Для пленочного абсорбера
Эффективность очистки (по общей кислотности в пересчете на HNO_3), г/м^3		
- на входе	6...10	6...10
- на выходе	~1,8	~2,0
Степень очистки, %		
- по общей кислотности	78	72
- от паров азотной кислоты	до 85	до 90

Указанный уровень технических характеристик не обеспечивал требуемого уровня улавливания паров и тумана азотной кислоты. Более эффективной и экономически оправданной является технология очистки газов от паров и тумана азотной кислоты

на основе вихревого абсорбера конструкции А.Ф. Махоткина.

При разработке конструкции вихревых абсорберов предусматривался эффективный контакт фаз, учитывались особенности механизма улова паров и тумана, исходя из отличия их физического состояния. Для улова тумана кислоты предложены волокнистые фильтры, на которых оседают частицы (капли) кислоты. Схемы вихревого абсорбера с волокнистыми фильтрующими элементами показаны на рис. 1 и 2.

Завихритель вихревого контактного устройства собран из набора согнутых пластин. Контактное устройство имеет коническое дно. Газовый поток поступает снизу и проходит между пластинами завихрителя. По мере переполнения днища контактного устройства жидкость падает вниз на нижележащую ступень контакта фаз. Туман кислоты улавливается волокнистыми фильтрами и в виде капель жидкости стекает по переточным трубкам на тарелку брызголовушки, а затем стекает на тарелку верхней ступени контакта.

Установка обычно состоит из трех последовательно расположенных вихревых абсорберов. Отходящие газы подаются в первый абсорбер, где происходит контакт с диспергированной водой или слабой азотной кислотой, которые раскручиваются газовым потоком. В верхней части вихревого контактного устройства жидкость отделяется от газа, выходит их аппарата и по циркуляционной трубе поступает на многократную циркуляцию.

Технологическая схема с вихревыми аппаратами показана на рис. 3.

Газы в вихревом абсорбере поднимаются вверх, проходят через центральную трубу и входят в ряд вертикальных рукавных фильтров, закрепленных на верхней тарелке.

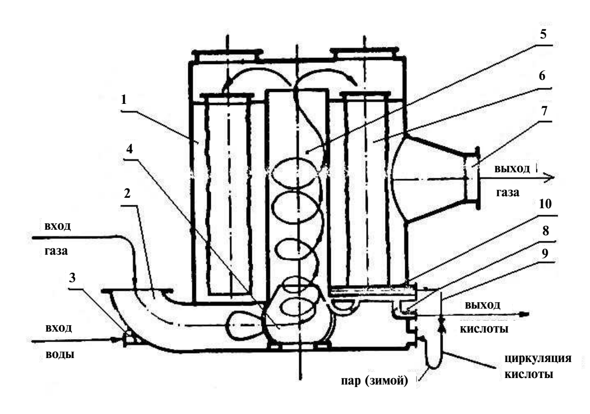


Рис. 1. *Схема одноступенчатого вихревого абсорбера с низкоскоростными фильтрующими элементами: 1) корпус, 2) патрубок входа газов, 3) патрубок входа кислоты (воды), 4) вихревое контактное устройство, 5) центральная труба, 6) рукавный фильтр, 7) патрубок выхода газа, 8) патрубок выхода жидкости, 9) труба циркуляции жидкости, 10) труба перетока*

Основной элемент фильтра – пропиленовый волокнистый иглопробивной материал. Уловленные на фильтре туман и брызги кислоты стекают по фильтру вниз. Жидкость скапливается на нижней тарелке и выводится из аппарата в виде раствора кислоты. Потоки газов и орошающей жидкости имеют противоположные направления.

В третий абсорбер из напорного бака через ротаметр поступает заданное количество воды. Пары азотной кислоты поглощаются орошающей жидкостью. Из первого абсорбера азотная кислота с концентрацией 50...55 % поступает в промежуточную емкость и из нее насосом на регенерацию. Очищенные газы воздуходувкой выбрасываются в атмосферу.

Вихревые абсорберы с фильтрами по сравнению с насадочными колоннами и пленочными абсорберами имеют ряд существенных преимуществ: они более дешевые, не требуют большого числа насосов, не имеют вращающихся и трущихся узлов, не требуют помещения и постоянного технологического обслуживания, работают под разряжением. Брызгоунос после вихревых абсорберов отсутствует. Многолетняя эксплуатация вихревых абсорберов в производствах нитроцеллюлозы показала их эффективность по основным критериям очистки:

- концентрация смеси паров и тумана азотной кислоты (общая кислотность)на выходе из аппарата - 0,6...1,5 г/м^3,
- степень очистки по общей кислотности - 85 %,
- от паров азотной кислоты - до 92 %.

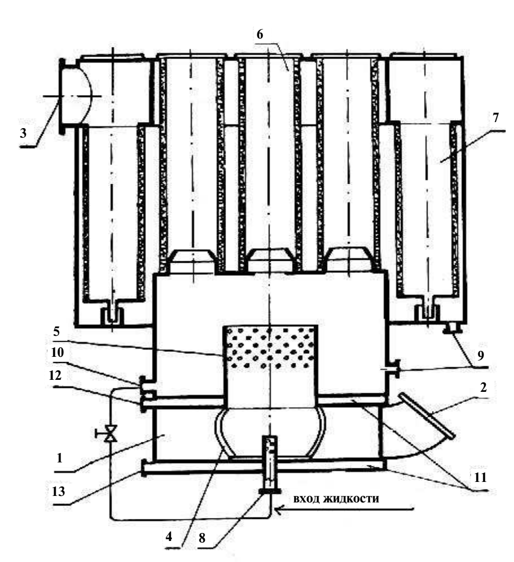


Рис. 2. *Схема вихревого одноступенчатого абсорбера с двухкратной фильтрацией газа: 1) корпус, 2) патрубок входа газа, 3) патрубок выхода газа, 4) пластины вихревого контактного устройства, 5) сепаратор, 6) рукавный фильтр первичной фильтрации, 7) рукавный фильтр вторичной фильтрации, 8) патрубок входа жидкости, 9) патрубок выхода жидкости, 10) патрубок циркуляции жидкости, 11) рубашка для обогрева зимой, 12, 13) патрубки входа и выхода теплоносителя*

Очистка отходящих газов от оксидов азота

При абсорбции паров и тумана азотной кислоты частично улавливаются и оксиды азота. Механизм улова представлен обратимой реакцией

$$2NO_2 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2.$$

Азотистая кислота разлагается с выделением NO и N_2O_4:

$$4HNO_2 \leftrightarrow 2NO + N_2O_4 + 2\,H_2O$$

$$\underline{N_2O_4 + H_2O \leftrightarrow HNO_3 + HNO_2}$$

$$3HNO_2 \leftrightarrow 2NO + HNO_3 + H_2O.$$

В этой связи очистка газов от оксидов азота водой и водными растворами азотной кислоты малоэффективна. Проблема усугубляется тем, что в промышленных условиях концентрация оксидов азота в отходящих газах меняется в широких пределах: от 1...2 г/м^3 при этерификации до 750 г/м^3 в процессе денитрации отработанных кислот.

Наиболее эффективными процессами очистки газов от оксидов азота являются методы каталитического восстановления. Существуют высокотемпературный и низкотемпературный способы каталитического восстановления оксидов азота.

Высокотемпературный способ с утилизацией тепла отходящих газов был разработан в СССР учеными ГИАП для производства азотной кислоты под давлением. При этом достигнута высокая степень очистки газов. Концентрация оксидов азота на выходе составляла 0,01 %. Однако, в связи с трудностью рекуперации тепла и значительными расходами дорогих катализаторов высокотемпературная очистка отходящих газов в процессе этерификации целлюлозы не экономична.

Процесс этерификации, в отличие от процесса получения азотной кислоты, идет при атмосферном давлении. Поэтому для очистки отходящих газов производства нитроцеллюлозы разработан низкотемпературный каталитический способ восстановления оксидов азота аммиаком [10].

Реакция между аммиаком и оксидами азота происходит в присутствии алюмопалладиевых, алюмованадиевых катализаторов или катализаторов на основе железа.

В производствах нитроцеллюлозы чаще использовались катализаторы АВК-10 (Al_2O_3, насыщенный ванадием и кобальтом, с удельной поверхностью ~200 м^2/г).

Установка каталитического восстановления работает при следующих режимах:

- температура газов - 25...300 °С;
- линейная скорость прохождения газа - 1 м/с;
- расход аммиака - на 10...20 % больше стехиометрического;
- концентрация оксидов азота на входе - не более 0,01 %.

Основной механизм процесса восстановления описывается двумя реакциями [10]

$$NO_2 + NO + 2NH_3 \leftrightarrow 2N_2 + 3H_2O,$$

$$4NH_3 + 3O_2 \leftrightarrow 2N_2 + 6H_2O.$$

Используя кинетические зависимости протекающих химических реакций, можно определить параметры реактора: толщину слоя катализатора, скорость подачи газа, температуру, расход аммиака и др.

Ниже приводится технологическая схема процесса (рис. 4).

Улавливание паров и тумана серной кислоты, диоксида серы

Диоксид серы (SO_2, сернистый ангидрид, сернистый газ) – один из основных загрязнителей атмосферы и окружающей среды, он является источником кислотных дождей, вредно действующих на живые организмы. Токсичен, раздражает слизистые оболочки органов дыхания и глаз. Основная доля выбросов диоксида серы приходится на цветную металлургию (половина общего объема выбро-

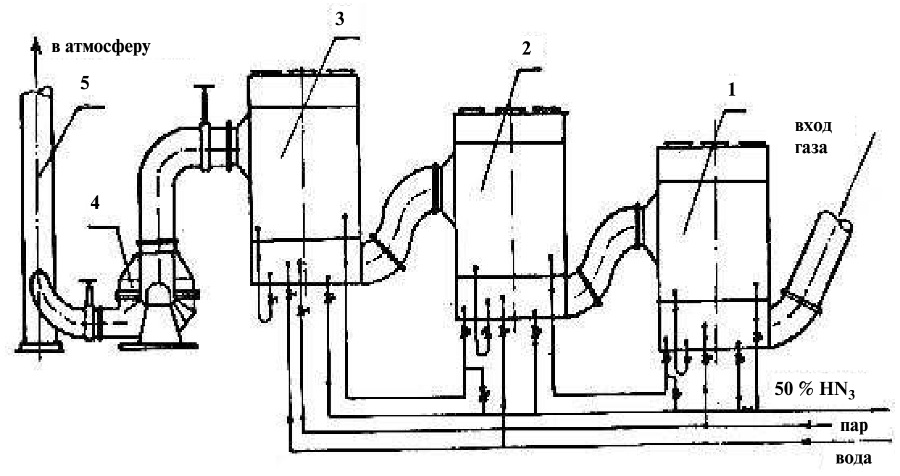


Рис. 3. *Схема установки улова смеси паров и тумана азотной кислоты в трёх одноступенчатых вихревых абсорберах с волокнистыми фильтрующими элементами: 1, 2, 3) вихревые абсорберы, 4) вентилятор, 5) труба*

сов этого вещества) и электроэнергетику (30 %) [13]. Но даже сравнительно небольшие выбросы диоксида серы на предприятиях, расположенных в экологически напряженных городах, создают большие проблемы.

В производстве нитроцеллюлозы диоксид серы образуется в основном на фазах регенерации отработанных кислот [4]. На этом участке большое количество серной кислоты используется в колоннах концентрирования HNO_3 в качестве водоотнимающего средства, здесь образуется основной объем сернистого газа. Другим источником SO_2 является фаза концентрирования серной кислоты, когда осуществляется раскисление H_2SO_4 из-за присутствия в ней после денитрации нитросоединений и смол. Туман серной кислоты образуется в процессе нитрации.

До недавнего времени существовало два способа концентрации серной кислоты путем удаления воды нагреванием:

- нагрев кислоты через стенку аппарата;
- нагрев непосредственным контактом горячих газов с кислотой; при этом осуществляется барботаж и дробление кислоты на капли при больших скоростях потока горячего газа.

Не останавливаясь подробно на описании этих методов, отметим, что установки с внешним обогревом в России не применяются, установки барботажного типа получили широкое распространение, но, не будучи в состоянии обеспечить возросшие требования по экологии, они стали по существу непригодными для эксплуатации.

Эти установки даже при наличии дорогостоящих электрофильтров (30 % стоимости от всей установки концентрирования) не обеспечивают норм ПДК по диоксиду серы и туману серной кислоты в атмосфере.

Несколько улучшают показатели процесса концентрирования установки с использованием труб Вентури (авторы М.Я. Поляков и В.В. Мусатов). Благодаря высокой скорости газа и огромной поверхности образующихся мелких капель серной кислоты, процесс концентрирования протекает интенсивно, что сокращает время контакта кислоты с горячими газами и позволяет держать температуру газов ниже, чем в барботажном концентраторе. Это позволяет снизить туманообразование и расход топлива, но нагрузки на электрофильтр остаются высокими, и нормы ПДК не обеспечиваются.

Работа над устранением недостатков в существующих схемах концентрирования привела нас к созданию концентратора вихревого типа.

При больших скоростях газа, движущегося в вихревом потоке, струи кислоты диспергируются до брызг и создают активную среду, в которой идет процесс выпаривания. Вихревой поток и высокая температура газа (900...950 °С) обеспечивают высокий коэффициент теплопередачи. Наиболее эффективным и перспективным является аппарат, разработанный С.Г. Богатыревым, Л.В. Забелиным и А.Ф. Махоткиным для малоотходного концентрирования серной кислоты – вихревая ферросилидовая колонна (ВФК). ВФК исключает локальные перегревы кислоты и обеспечивает эффективный улов брызг кислоты. ВФК обеспечивает настолько эффективную очистку отходящих газов перед выбросом в атмосферу, что применение громоздкого (900 т) и дорогостоящего электрофильтра не требуется.

Материалоемкость ВФК составляет 40 т, ферросилид, из которого изготовлен аппарат, является коррозийно-стойким в среде горячей серной кислоты. Схема ВФК представлена на рис. 5.

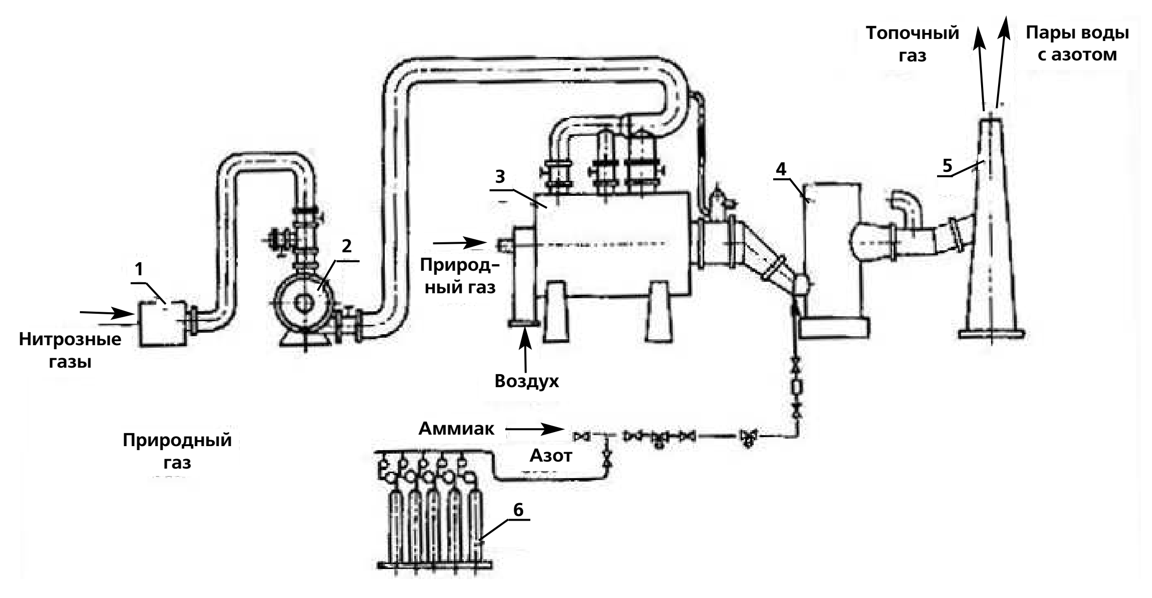


Рис. 4. *Технологическая схема селективного восстановления оксидов азота: 1) брызгоуловитель, 2) воздуходувка, 3) топка, 4) реактор, 5) труба, 6) баллоны с азотом*

ВФК состоит из следующих основных зон:

- ступени контакта фаз, совмещенной с футерованным основанием колонны;
- зоны абсорбции паров серной кислоты в режиме без образования тумана;
- зоны улова брызг кислоты после концентрирования; зоны нейтрализации газового выброса аммиачной водой;
- зоны улова брызг аммиачных солей, образующихся после нейтрализации.

Основной элемент ВФК - вихревая ферросилидовая ступень контакта фаз, состоящая из двух царг, тарелки, завихрителя и контактного патрубка (рис. 6). Царги, имеющие высоту 0,25 м, диаметр 1,0 м и центральное отверстие диаметром 0,8 м, устанавливаются друг на друга. Нижняя царга используется для ввода кислоты на ступень, верхняя - для вывода из ступени. На тарелку с центральным отверстием устанавливается завихритель. Ступени между собой соединяются переточными трубами диаметром 100 мм с гидрозатвором в виде колена. Схема работы ВФК следующая. Исходная кислота поступает в верхнюю часть зоны абсорбции паров серной кислоты. Продукционная кислота (92 %) отводится из верхней части основания колонны. Горячий газовый поток входит через патрубок в верхней части основания, опускается вниз, в основание колонны, затем разворачивается, проходит все элементы колонны и выходит в верхней части через энжекционное сопло. Исходная кислота и горячий газовый поток в колонне движутся навстречу друг другу в противотоке.

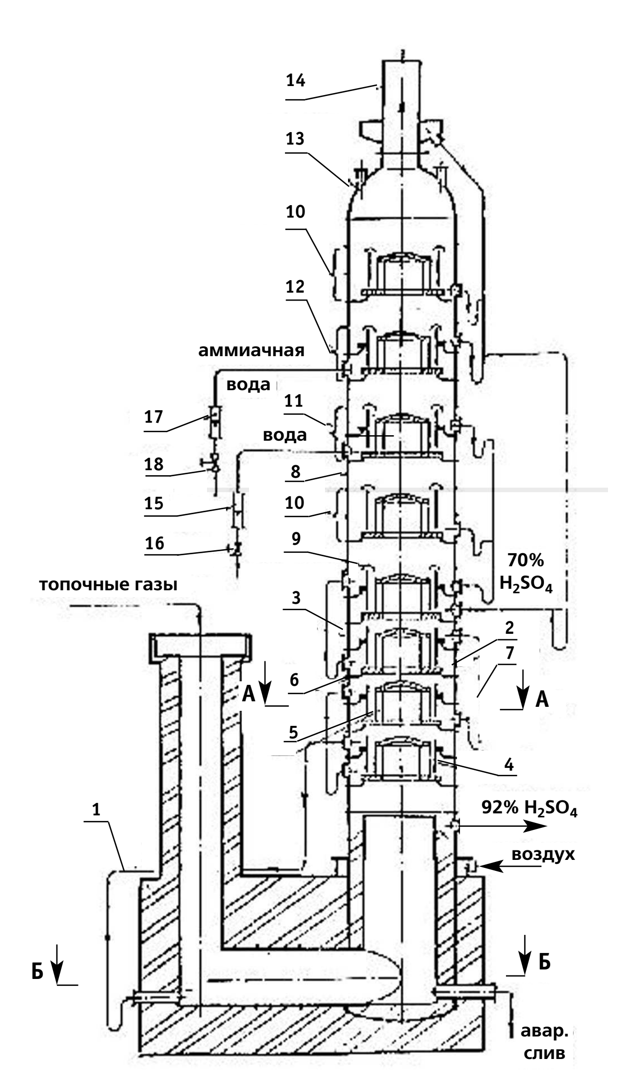


Рис. 5. *Схема вихревой ферросилидовой колонны для малоотходного концентрирования серной кислоты: 1) нижняя часть колонны, 2) нижняя царга ступени, 3) верхняя царга ступени, 4) контактный патрубок, 5) завихритель, 6) тарелка, 7) линия перетока кислоты, 8) полая царга, 9) отбойник, 10) брызгоуловительная ступень, 11, 12) абсорбционные ступени, 13) крышка, 14) сопло, 15, 17) ротаметры, 16, 18) вентили*

Техническая характеристика ВФК

Диаметр колонны .... 1 м
Высота колонны .... 8,3 м
Общий вес колонны
с футеровочным основанием ... 35 т
Высота одной ферросилидовой
ступени .... 0,5 м
Диаметр трубы выброса газов
в атмосферу .... 2 м
Высота трубы .... 27 м
Температура газов:
- на входе в трубу .... 85...130 °C
- на выходе из трубы .... 45...70 °C
Производительность по 92 %-ной
серной кислоте .... 100...140 т/сут.

Концентрация кислотных компонентов в газовом выбросе зависит от наличия подачи в верхнюю часть колонны воды и аммиака и составляет (средние концентрации тумана серной кислоты и сернистого ангидрида соответственно):

- без введения воды и без нейтрализации газово-

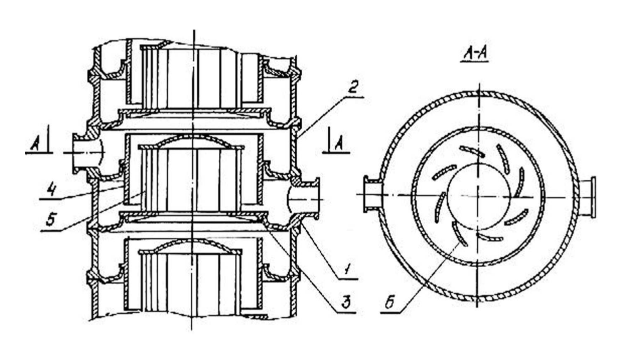


Рис. 6. *Схема вихревой ферросилидовой ступени для колонного концентратора серной кислоты: 1) нижняя царга, 2) верхняя царга, 3) тарелка, 4) контактный патрубок, 5) завихритель, 6) лопатки завихрителя*

го выброса - 0,3 и 0,06 г/м^3;

- с ведением воды с расходом 1,5...3,0 л/мин - 0,15 и 0,04 г/м^3.

Внедрение ВФК обеспечивает исключение из технологической схемы дорогих и громоздких электрофильтров, сокращение капитальных затрат, уменьшение потерь кислоты и соблюдение требований санитарных норм в газовых выбросах по серной кислоте и сернистому ангидриду.

Резюме

Рассмотренные в статье методы очистки от кислотных (HNO_3 и H_2SO_4) выбросов, разработанные на основе проведения физико-химических процессов в вихревом потоке - результат многолетних исследовательских и конструкторских работ группы Казанских ученых с участием автора этой статьи. Данные методы очистки нашли успешное применение на предприятиях пороховой промышленности, производящих нитроцеллюлозу, и в настоящее время все больше привлекают внимание производственников из химической и металлургической промышленности, а также электроэнергетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т. 1. Производство нитратов целлюлозы и регенерация кислот. - Казань: Татарское газетно-журнальное изд-во, 1995. - 568 с.
2. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т. 2. Производство порохов. - Казань: Татарское газетно-журнальное изд-во, 1995. - 388 с.
3. Гиндич В.И., Забелин Л.В., Марченко Г.Н. Производство нитратов целлюлоз. Технология и оборудование. - М.: ЦНИИНТИ, 1984. - 360 с.
4. Гиндич В.И., Забелин Л.В., Марченко Г.Н. Производство нитратов целлюлоз. Регенерация отработанных и рекуперированных нитрационных кислотных смесей. - М.: НПО "Информ ТЭИ", 1991. - 216 с.
5. Махоткин А.Ф., Лапшанов А.А. Исследование кинетики абсорбции окислов азота водными растворами азотной кислоты и усовершенствование действующих систем газоочистки // Очистка и регенерация промышленных выбросов. - Л., 1975.
6. Махоткин А.Ф., Шамсутдинов А.М. Исследование кинетики абсорбции двуокиси азота // Изв. вузов СССР. Сер. Химия и химическая технология. - 1976. - Т. 19. - Вып. 9.
7. Махоткин А.Ф., Голубев Л.Г. Разработка и опыт внедрения высокоэффективных аппаратов комплексной очистки отходящих газов от смеси окислов азота, паров и тумана азотной кислоты // Современные машины и аппараты химических производств: 1-я Всесоюзная конференция. - Чимкент, 1977.
8. Махоткин А.Ф., Газизов А.Ф., Столяров А.М. Обезвреживание газовых выбросов процессов нитрации, денитрации и концентрирования серной кислоты // Новые технические решения по совершенствованию изготовления и регенерации кислот. Перспективы их применения. - М., 1977.
9. Махоткин А.Ф., Петров В.И. Интенсификация массобмена в аппаратах пленочно-вихревого типа и результаты внедрения нового аппарата / Работы в области массообменных процессов по координационному плану головного подразделения (абсорбция, ректификация, экстракция). - Свердловск, 1979.
10. Махоткин А.Ф., Сосновский В.И., Голубев Л.Г. О механизме процесса восстановления окислов азота: Межвузовский сборник "Вопросы кинетики и катализа". - Иваново: ИХТИ, 1981.
11. Махоткин А.Ф., Халитов Р.А., Петров В.И. Основы сокращения газового выброса при концентрировании серной кислоты // Тез. докл. 3-го Всес. совещ. "Абсорбция газов". - 1986.
12. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справочник. - М.: Металлург, 1988. - 760 с.
13. Загрязнение атмосферного воздуха в РФ в 1996-99 годах // Статистический бюллетень, август 2000 г., № 8 (71).